

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-152268

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)IntCl.<sup>5</sup>

H01L 21/304

識別記号

341 L 8831-4M

361 V 8831-4M

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-317768

(22)出願日 平成3年(1991)12月2日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 菅野 至

伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会

社エル・エス・アイ研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 守 (外1名)

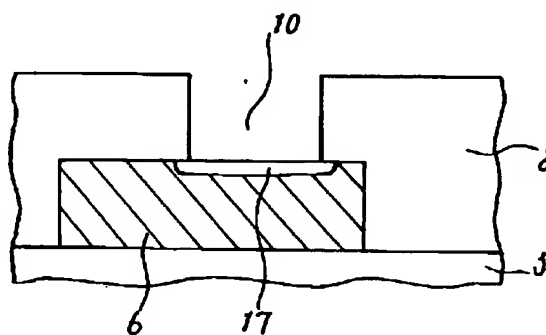
(54)【発明の名称】 レジスト残渣物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 半導体装置の製造工程におけるレジスト残渣物の除去処理において、純水洗浄時に生じる配線膜の腐食を防止する。

【構成】 有機溶剤、酸アルカリ薬液による洗浄の後、酸素ガスやオゾンガスの酸化剤を混入した純水による洗浄を行い、その後乾燥を行う。

【効果】 配線膜の表面に形成されたアルミ酸化膜が配線膜の腐食を抑制する。



6:第2の配線膜

8:第3の絶縁膜

10:コンタクトホール

17:アルミ酸化膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に形成された絶縁膜に、上記絶縁膜の下層の配線膜に至るコンタクトホールを形成する際に生じるレジスト残渣物を除去する方法において、

有機溶剤、酸アルカリ薬液による洗浄の後、酸化剤を混入した純水による洗浄を行い、その後乾燥を行うようにしたことを特徴とするレジスト残渣物の除去方法。

【請求項2】 酸化剤として酸素ガスを用いることを特徴とする請求項1記載のレジスト残渣物の除去方法。

【請求項3】 酸化剤としてオゾンガスを用いることを特徴とする請求項1記載のレジスト残渣物の除去方法。

【請求項4】 酸化剤を混入した純水による洗浄を0〜10℃の低温下で行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のレジスト残渣物の除去方法。

【請求項5】 酸化剤を混入した純水による洗浄を光を遮断した暗所下で行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のレジスト残渣物の除去方法。

【請求項6】 半導体基板上に形成された絶縁膜に、上記絶縁膜の下層の配線膜に至るコンタクトホールを形成する際に生じるレジスト残渣物を除去する方法において、

有機溶剤、酸アルカリ薬液による洗浄の後、超音波を印加したアルコール系溶剤中に浸漬し、その後アルコール蒸気乾燥を行うようにしたことを特徴とするレジスト残渣物の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば多層配線構造を有する半導体装置において、その絶縁膜にコンタクトホールを形成する際に生じるレジスト残渣物を除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】先ず、この種多層配線構造を有する半導体装置の構成を図3について説明する。図において、1はシリコン単結晶などからなる半導体基板（以下、単に基板と称する）、2はこの基板1上に形成された素子分離のための分離酸化膜、3は分離酸化膜2を含む基板1上の全面に形成された第1の絶縁膜、4a、4bは第1の絶縁膜3上に選択的に形成された第1の配線膜、5は第1の配線膜4a、4bを絶縁被覆するためこれら第1の配線膜4a、4bを含む第1の絶縁膜3上の全面に形成された第2の絶縁膜、6a、6bは第2の絶縁膜5上に選択的に形成された第2の配線膜で、この第2の配線膜6bは第2の絶縁膜5に選択的に形成されたコンタクトホール7を通じてその下層の第1の配線膜4bと接続されている。

【0003】8は第2の配線膜6a、6bを絶縁被覆するためこれら第2の配線膜6a、6bを含む第2の絶縁膜5上の全面に形成された第3の絶縁膜、9a、9bは

第3の絶縁膜8上に選択的に形成された第3の配線膜で、各第3の配線膜9a、9bはそれぞれ第3の絶縁膜8に選択的に形成されたコンタクトホール10a、10bを通じて各下層の第2の配線膜6a、6bと接続されている。

【0004】図4は同じく多層配線構造を有する半導体装置で、図中、各符号はそれぞれ図3に示す同一符号の部分に相当する。但し、ここでは、基板1の表面近傍に選択的に不純物領域11を形成しており、この不純物領域11と第2の配線膜6cとは第1の絶縁膜3および第2の絶縁膜5に選択的に形成されたコンタクトホール12を通じて接続されている。また、図3の場合と同様、第3の配線膜9cは第3の絶縁膜8に選択的に形成されたコンタクトホール10cを通じてその下層の第2の配線膜6cと接続されている。

【0005】以上のように、多層配線構造の半導体装置では配線膜間を接続するためその間の絶縁膜に選択的にコンタクトホールを形成する必要がある。次に、このコンタクトホールを形成する要領について図5により説明する。

【0006】図5は第2の配線膜6とその上層の第3の配線膜9とを接続するため、その間の第3の絶縁膜8に選択的にコンタクトホール10を形成するもので、各構成部分である第2の配線膜6は、アルミニウム（Al）もしくはアルミニウム合金、例えばアルミシリコン銅（AlSiCu）やアルミ銅（AlCu）などのAl系材料で構成されている。また、第3の絶縁膜8は、プラズマまたは常在CVD法によるシリコン酸化膜やシラノール（Si(OH)<sub>4</sub>）をアルコール溶媒に溶かして得られるSOG（Spin on glass）溶液を塗布、焼成してなる絶縁膜を多層に組み合わせて形成されている。

【0007】コンタクトホールを形成するための最初の工程として、先ず、第3の絶縁膜8上の全面にレジスト膜13aを形成し、これをホトリソグラフィ技術によりパターン化してレジストパターン13を形成する（図5(a)）。次に、レジストパターン13をマスクに反応性イオンエッチング（以下、RIEと称す）を施し、第3の絶縁膜8にコンタクトホール10を形成する（図5(b)）。このとき、コンタクトホール10およびレジストパターン13の内壁にはRIEによってスパッタされたAlやレジスト、あるいはRIEで使用されるCHF<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>等のガス成分が混合して堆積し、アッシング法等によってレジストパターン13を除去した後もこれらが完全に除去されず、レジスト残渣物14として残留する（図5(d)）。

【0008】以下は、これらレジスト残渣物14を除去する従来の処理フローを示す。

(1)先ず、有機溶剤もしくは酸アルカリ薬液によるディップ処理またはシャワー処理（スピン処理）を行う。

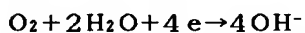
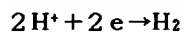
(2)有機溶剤処理の場合は、次にイソプロピルアルコール（以下、IPAと称す）等のアルコール系溶剤による薬液置換のためのディップ処理またはシャワー処理を行う。但し、酸アルカリ薬液処理の場合はアルコール系溶剤処理は行わない。(3)次に、上記の薬液（アルコール系溶剤、酸アルカリ薬液）を洗い流すための水洗処理（ディップ処理またはシャワー処理）を行う。

(4)最後に、スピン乾燥もしくはIPA等を使用した蒸気乾燥を行う。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来のレジスト残渣物の除去方法においては、ウエハに付着している薬液を除去するため水洗処理を行うが、図6に示すようにこの水洗処理によって、第2の配線膜6がその水と接触している部分から腐食して腐食孔15が形成される。この腐食孔15は、水洗条件や半導体装置の構造によってその大きさは異なるが、場合によっては第2の配線膜6を突き抜けて第2の絶縁膜5にまで達することがあり、コンタクトホールにおける上層配線膜と下層配線膜とのミキシング不良の原因となり半導体装置の歩留り低下や信頼性を劣化させる原因となっていた。

【0010】以下にこの腐食孔形成のメカニズムを図7を参照して説明する。図において、16は配線膜6中で析出した銅（Cu）である。AlSiCuやAlSiといったAl合金、またはその他の合金中では、膜形成時や熱履歴などによってCuやSiが偏析する場合が多い。この析出したCuは、水中ではその周りのAlとの化学的作用により電池を形成し、Cuはカソード、Alはアノードとなる。そしてカソード（Cu）側では次式の化学反応を生じる。



また、アノード（Al）側では



の反応が生じ、Alが水中に溶け出していく。つまり、CuとAlとの電池効果によりAlが部分的に腐食される訳である。

【0011】図4に示した構造のように、第2の配線膜6cが直接基板1内の不純物領域11と接触、あるいは電気的に接続されている場合には、不純物領域11と基板1との相互作用により上記したAlの腐食が促進される。また、光が照射されている場合には、不純物領域11と基板1との接合により起電力が生じて配線膜6に電流が供給されAlの腐食が促進される。また、水洗時の水温も影響し、水温が高い場合（30℃以上）腐食が促進される。

【0012】この発明は以上のような問題点を解消するためになされたもので、配線膜を腐食させることなくレジスト残渣物を除去せんとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明に係るレジスト残渣物の除去方法で請求項1のものは、有機溶剤、酸アルカリ薬液による洗浄の後、酸化剤を混入した純水による洗浄を行い、その後乾燥を行うようにしたものである。また、請求項2および3のものは、上記酸化剤としてそれぞれ酸素ガスおよびオゾンガスを用いるものである。更に、請求項4は洗浄を0～10℃の低温下で行うもの、請求項5は洗浄を、光を遮断した暗所下で行うものである。また、請求項6のものは、有機溶剤、酸アルカリ薬液による洗浄の後、超音波を印加したアルコール系溶剤中に浸漬し、その後アルコール蒸気乾燥を行うようにしたものである。

【0014】

【作用】純水に酸化剤を混入することにより、水と接触する配線膜の表面にアルミ酸化膜が形成され、これが配線膜の腐食を抑制する。酸化剤として酸素ガスやオゾンガスを使用するのが適当で、特に後者はその効果が大きい。洗浄を低温下、暗所下で行うことにより腐食の反応が更に低減する。また、請求項6の場合には、腐食の要因である純水洗浄工程が存在せず、これに替わる超音波の印加による処理でレジスト残渣物の除去が行われる。

【0015】

【実施例】実施例1

図1はこの発明の実施例1における処理対象となる半導体装置のコンタクトホール10近傍を示す図で、従来の図5に対応するものである。図において、5、6、8、10は従来の同一符号に相当するものであるが、17はこの実施例における純水洗浄処理によって第2の配線膜6の水との接触部分に形成されたアルミ酸化膜である。

30そして、このアルミ酸化膜17が配線膜6の腐食を防止する。以下、これを定量的に評価するため実施した試験結果につき説明する。

【0016】図2は試験用サンプルの一部断面を示すもので、図において、21は半導体基板、22は基板21上に形成された絶縁膜、23は絶縁膜22上に選択的に形成された下層配線膜、24は下層配線膜23を含む絶縁膜22の全面に形成された層間絶縁膜、25は層間絶縁膜24に選択的に形成されたコンタクトホール、26は層間絶縁膜24上に選択的に形成されコンタクトホール25を通じて下層配線膜23と接続された上層配線膜である。そして、図に示すように、両配線膜23、26をコンタクトホール25を介してチェーン状に接続し、コンタクトホールの個数を100万個としたものをサンプル用チップとした。なお、両配線膜23、26はAlSiCuを使用している。

【0017】試験は、レジスト残渣物の除去処理の工程の内純水による洗浄処理を、従来の方法で実施したもの、および純水に酸素ガスやオゾンガスを混入して実施したものにつき、それぞれ図2に示す構造に製造し、チェーン状の配線膜の電気抵抗を測定する。そして、問題

の腐食が生じると両配線膜23、26間の接触抵抗が増大するので、各処理条件毎に製造されたサンプルチップ各100個につきその抵抗値のバラツキから定まる歩留りを比較することにより、この発明による腐食抑制効果\*

\*を検証した。  
【0018】  
【表1】

水洗条件	純水 1分	純水 60分	純水 120分	オゾンガス 混入 1分	オゾンガス 混入 60分	オゾンガス 混入 120分
歩留り(%)	77.2	36.3	9.1	88.3	52.5	46.3

【0019】表1はオゾンガスを混入して水洗処理を行った場合を従来の場合と比較して示したもので、水洗時間が長くなるにつれて配線膜の腐食が進行し歩留りが低下していくが、全体としてオゾンガスの混入により歩留※

※りが向上していることが判る。  
【0020】  
【表2】

SEM 観 察 結 果			
サンプル		パターン付ウエハ	ベタ膜ウエハ
水洗条件	純水 (従来)	10分で明確に腐食が見られる	60分で腐食発生
	酸素ガス 混入	30分で腐食発生	120分で腐食発生
	オゾンガス 混入	45分で腐食なし	120分で腐食なし

【0021】表2は水洗後の腐食の状況を走査形電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を示し、AlSiCu膜を配線パターンで形成したパターン付ウエハと、AlSiCu膜をウエハ上全面に形成したベタ膜ウエハとを水洗サンプルとしている。表2の結果から洗浄用の純水に★

★酸素ガスやオゾンガスを混入することによってAlSiCu膜の腐食が抑制されることが判る。  
【0022】  
【表3】

特性値		膜厚(Å)	相対密度	相対酸素量
水洗条件	純水15分 (従来)	29	0.8	23.5
	オゾンガス混入 15分	27	1.0	27
	オゾンガス混入 60分	31	1.0	31

【0023】表3は、ベタ膜ウエハサンプルを洗浄した場合、そのAlSiCu膜の表面に形成されるアルミ酸化膜の特性を、透過形電子顕微鏡(TEM)およびARXPSで分析した結果を示す。従来の純水による場合とオゾンガスを混入した場合とで形成される膜厚には差は認められないが、オゾンガス混入時の方が相対密度や相対酸素量が大きいため、この発明の実施例1の場合、従来に比較してより高密度の酸化膜が形成されており、これが腐食の抑制に寄与しているものと考えられる。また、水洗時間を長くしても膜厚はあまり変化しない。

【0024】なお、上記で形成されるアルミ酸化膜17☆50

☆の成分はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>Oである。そして、このアルミ酸化膜17は、コンタクトホール10を通じて第2の配線膜6と第3の配線膜9とを接合するにおいて何ら問題とはならない。また、第3の配線膜9を形成する前に行われるスパッタエッチング等の処理により簡単に除去されるものである。

【0025】以上のように、純水に酸素ガスやオゾンガスのような酸化剤を混入することにより、水洗による配線膜の腐食が抑制されるが、この洗浄に0～10℃の低温の純水を使用することによって、一層腐食が抑制される。また、光を遮断した暗所で洗浄を行うことにより、光照射に基づく起電力で腐食が促進されるという恐れも

なくなる。

#### 【0026】実施例2

これは、腐食の要因となる純水洗浄を行わないものである。以下にその処理フローを示す。

(1) 先ず、有機溶剤によるディップ処理、またはシャワー処理を行う。これは従来と同様である。

(2) 次に、メガソニック（1000kHz程度の超音波）を印加しているIPA等のアルコール系溶剤中に浸漬するディップ処理を行う。この処理によって、レジスト残渣物を完全に除去してしまう。

(3) 最後にIPA等を使用した蒸気乾燥を行う。スピン乾燥を採用しないのは、スピンによる静電気の発生からアルコール系溶剤への引火の危険性が考えられるからである。

この実施例2では、純水洗浄を行わないので、水による配線膜の腐食はなくなり、配線膜特有の表面状態が得られる。

#### 【0027】

【発明の効果】 以上のように、この発明の請求項1ないし5に係るレジスト残渣物の除去方法では、純水に酸素ガスやオゾンガス等の酸化物を混入して洗浄するようにしたので、配線膜の表面に形成されるアルミ酸化膜が配線膜の腐食を抑制する。また、0～10℃の低温下、暗所下で処理するようにすれば更に腐食は抑制される。また、請求項6に係るレジスト残渣物の除去方法では、超音波を印加したアルコール系溶剤中に浸漬して処理し、

純水による洗浄処理を行わないので、水による腐食は防止される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施例1によるレジスト残渣物の除去方法の処理対象を示す半導体装置を示す断面図である。

【図2】 この発明の実施例1による効果を検証する試験用サンプルを示す断面図である。

【図3】 半導体装置の一例を示す断面図である。

10 【図4】 半導体装置の図3とは異なる一例を示す断面図である。

【図5】 半導体装置でレジスト残渣物が生じる状況を説明する図である。

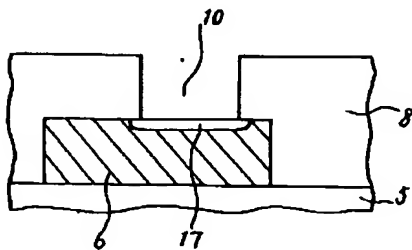
【図6】 従来のレジスト残渣物の除去方法によって処理した場合の配線膜に生じる腐食の状況を説明する図である。

【図7】 配線膜における腐食のメカニズムを説明する図である。

#### 【符号の説明】

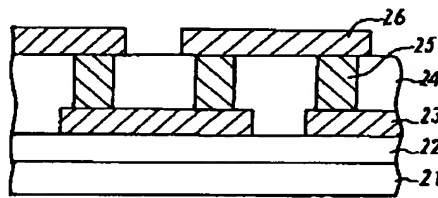
- 1 半導体基板
- 6 第2の配線膜
- 8 第3の絶縁膜
- 10 コンタクトホール
- 17 アルミ酸化膜

【図1】



- 6: 第2の配線膜
- 8: 第3の絶縁膜
- 10: コンタクトホール
- 17: アルミ酸化膜

【図2】



【図3】

